

# Влияние гетероядерного салицилатного комплекса $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$ на коррозию стали Ст. 3 в воде

В. В. Паршутин<sup>a\*</sup>, А. В. Коваль<sup>a</sup>, В. В. Горинчой<sup>b</sup>, В. И. Лозан<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, MD-2028, Молдова

<sup>b</sup>Институт химии РМ, г. Кишинев, MD-2028, Молдова,

\*e-mail: [vlad.parshutin40@mail.ru](mailto:vlad.parshutin40@mail.ru)

Поступила в редакцию 18.11.2022

После доработки 13.01.2023

Принята к публикации 19.01.2023

Исследован процесс коррозии стали Ст. 3 в воде с добавкой гетероядерного салицилатного комплекса  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$  гравиметрическими, электрохимическими и физико-химическими методами (рентгенофазовый анализ, УФ-, ИК- и Мёссбауэровская спектроскопия). Показано, что введение в коррозионную среду исследуемой добавки значительно уменьшает коррозию стали. В зависимости от продолжительности испытаний и концентрации ингибитора скорость коррозии снижается в 5,1–11,1 раза при степени защиты 80,5–91,0%. Предложен механизм ингибирования. Доказано включение в покровные слои продуктов взаимодействия ионизированного железа с комплексом.

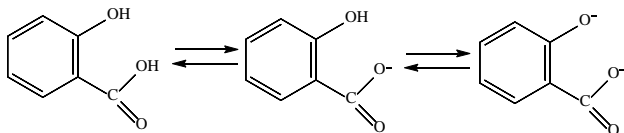
**Ключевые слова:** коррозия стали Ст. 3, ингибитор, гетероядерный салицилатный комплекс, комплексообразование, спектры Мёссбауэра, покровные защитные слои

УДК 620.197.323.669.14

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.1.47>

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения со смешанной функцией вызывают большой интерес вследствие своей способности образовывать разнообразные комплексы с металлами. Салициловая кислота в силу своего состава и строения, а также физико-химических свойств и биологической активности представляет соединение, которое широко применимо в медицинской практике, в аналитической и фармацевтической химии, в синтезе красителей и различных салицилатов, а также проявляет несколько способов координации. Она является двухосновной кислотой. В кислых и нейтральных растворах она присутствует в виде иона  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOO}^- = \text{SalH}^-$  и недиссоциированной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOOH} = \text{H}_2\text{Sal}$ , в щелочной среде отщепляется и фенольный водород и образуется двухзарядный ион  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OSCOO}^{2-} = \text{Sal}^{2-}$ :



Ионы  $\text{Fe(II)}$ , как и другие двухвалентные металлы, образуют два ряда солей:  $\text{Fe}(\text{SalH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{Sal})$ , в то время как соединения  $\text{Fe(III)}$  имеют состав:  $\text{Fe}(\text{SalH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{SalH})(\text{Sal})$ ,  $\text{Fe}_2(\text{Sal})_3$  и др. Если в растворе присутствуют другие агенты

координации ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.), могут образовываться смешаннолигандные комплексы [1–3].

Следует отметить, что как сама салициловая кислота, так и ее координационные соединения с разными металлами нашли практические применения. Они используются в качестве прекурсоров синтеза новых соединений, в окислительной деструкции воспламеняемых горючих полистиролов, в повышении противокоррозионной защиты различных изделий, в том числе двигателей внутреннего сгорания [4–11].

Продукты на основе салициловой кислоты давно применяются в качестве ингибиторов коррозии в различных средах. Так, салициловый ангидрид  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$  используют для защиты меди в растворах щелочей и персульфата калия [7, с. 85]. Однако при увеличении концентрации щелочи процесс ингибирования становится нестабильным из-за неустойчивости образующихся комплексов. Кроме того, этот ингибитор не защищает стальную поверхность в воде. Известно использование *o*-оксибензойной (салициловой) кислоты в качестве ингибитора коррозии железа и углеродистой стали в серной кислоте [7, с. 55]. Однако даже при высоких его концентрациях в 16 г/л степень защиты в 2,2 Н кислоте составляет всего 19%, а при коррозии углеродистой стали в 15%-й кислоте при концентрации ингибитора 50 г/л степень защиты уже выше – 66,5%.

Известно применение салициловой кислоты в качестве одного из компонентов дезинфицирующих композиций [8], а ацетилсалициловой кислоты – в антифризной охлаждающей композиции [9]. В [10] приводятся сведения о том, что салицилат натрия, добавленный в латексную пленку, значительно снижает потери при атмосферной коррозии. При этом фталат и салицилат натрия могут быть использованы при ингибировании коррозии стали в дистиллированной и водопроводной воде. Однако защитные свойства солей ароматических кислот в растворе, содержащем  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  ионы, снижаются, поскольку они разрушающе действуют на защитные пленки, образующиеся на стали в присутствии ингибиторов.

Салицилат натрия используется и как достаточно эффективный замедлитель коррозии сталей в нейтральных средах, хотя он несколько худший, чем широко распространенный бензоат натрия, который обеспечивает защиту в более широкой области температур и значений pH [11]. Одним из основных недостатков салицилата натрия является необходимость использования достаточно высоких концентраций. Так, минимальная защитная концентрация ингибитора для стали Ст. 10 в дистиллированной воде достигает почти 0,13 г/л, а в водопроводной воде – уже 8 г/л. Более того, чем выше содержание углерода в стали, тем минимальная защитная концентрация должна быть выше. Так, для защиты инструментальной стали У8 в дистиллированной воде она достигает 1,3 г/л, а в водопроводной воде – уже 128 г/л.

Целью данной работы является исследование влияния на коррозию стали Ст. 3 в воде гетероядерного салицилатного комплекса  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$  [12], где DMA – диметилацетамид  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ,  $\text{SalH}^-$  –  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$ ,  $\text{Sal}^-$  –  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OOCO}^{2-}$ .

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионной средой служила кишиневская водопроводная вода, по химическому составу средней или умеренной жесткости [13, 14]. Ее химический состав с учетом сезонных отклонений соответствовал, мг/л:  $\text{Ca}^{2+}$  – 42,5,  $\text{Mg}^{2+}$  – 19,5,  $\text{HCO}_3^-$  – 97,6,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 203,7,  $\text{Cl}^-$  – 56,7, при общем солесодержании 0,451 г/л. Величина pH изменялась в пределах 7,2–7,6, а общая жесткость равнялась 5,22 ммоль/л. По значению индекса Ланжелье (–0,08) ее состояние близко к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода, по классификации И.Л. Розенфельда [15], относится к сильно агрессивным средам.

Использовали образцы из стали Ст. 3 с химическим составом, вес. %: С – 0,2; Mn – 0,65; Si – 0,25; Cr – 0,25; остальное – железо. Скорость коррозии определяли гравиметрически. Эффект действия ингибитора количественно оценивали по критерию степени защиты, определяемому по формуле  $Z = (k - k_1)/k \times 100\%$ , где  $k_1$  и  $k$  – скорости коррозии металла соответственно с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали также коэффициент торможения  $\gamma = k/k_1$ , показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора.

Для изучения структуры продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали и выпавших в осадок на дно сосуда, проводили элементный химический анализ (на С, N, Sr, Fe, H), рентгено-фазовый анализ на универсальном дифрактометре ДРОН-УМ1 при кобальтовом излучении и инфракрасную (ИК-) спектроскопию на спектрофотометрах Specord-M80 и Spectrum 100-ST-IR, Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродированных образцах, а для элементного анализа и ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии, а также осадки со дна сосудов. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с ингибитором и фрагментами разложения ингибитора изучали на основе ультрафиолетовых (УФ-) спектров поглощения растворов, полученных с помощью спектрометра Perkin-Elmer, USA, UV-Vis Spectrometer Lombola 25.

В работе использованы следующие методы анализа состава и морфологии полученных продуктов:

а) сканирующая электронная микроскопия (SEM) с применением сканирующего микроскопа TESCAN VEGA;

б) система исследования INCA Energy EDX для определения химического состава.

Анализ проводили в трех точках каждого образца, после чего рассчитывалось среднее значение.

Мёссбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  получены на спектрометре MS4 (Edina, USA) с источником  $^{57}\text{Co}$  (3,7 MBq) в родиевой матрице в режиме постоянного ускорения. Спектры записывали при комнатной температуре и 80 К на порошкообразном образце, содержащем 8–10 мг/см<sup>3</sup> природного железа, используя  $\alpha\text{-Fe}$  в качестве эталона для определения изомерных сдвигов. Спектры аппроксимировали с помощью программы мёссбауэровского спектрального анализа WMOSS [Prisecaru, I. WMOSS4

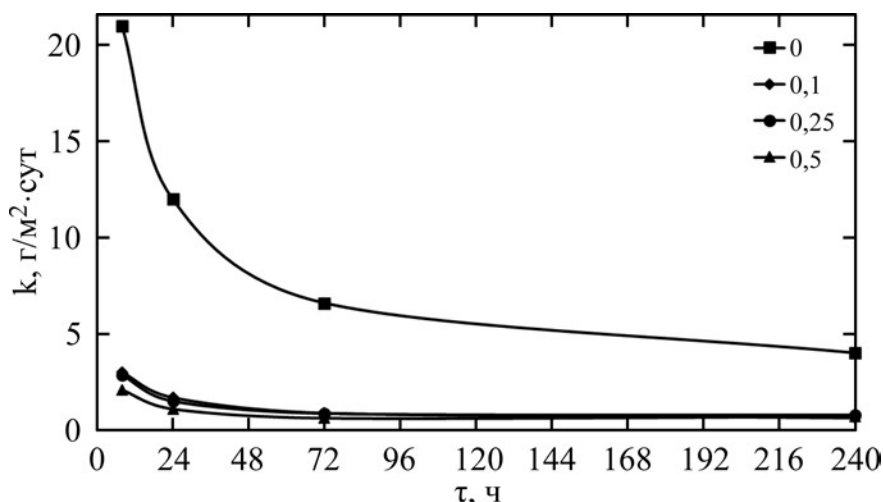


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

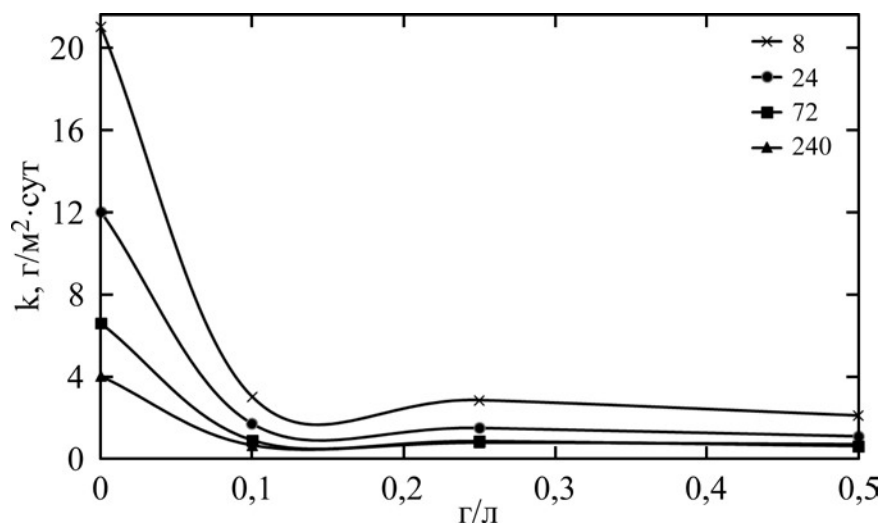


Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии при длительности испытаний, ч: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 72; 4 – 240.

Mössbauer Spectral Analysis Software, 2009–2016, [www.wmoss.org](http://www.wmoss.org)].

Качественный химический анализ растворов на наличие ионов Fe(II) и Fe(III) осуществляли по известной методике [16]. Ионы Fe(II) при добавлении в раствор 1,10-фенантролина образовывали оранжево-красное окрашивание, а при добавлении сульфосалициловой кислоты ионы железа образуют ряд окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде (pH=5–6) кислота реагирует только с Fe(III) (красное окрашивание), а в слабощелочной (7 < pH < 9) – с ионами Fe(II) и Fe(III) (желтое окрашивание).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении ингибитора в коррозионную среду скорость коррозии стали во времени изменяется по тому же закону, что и без него (рис. 1). Она падает при 8 часах выдержки, например, при концентрации 0,1 г/л с 21 г/(м<sup>2</sup>·сут) до

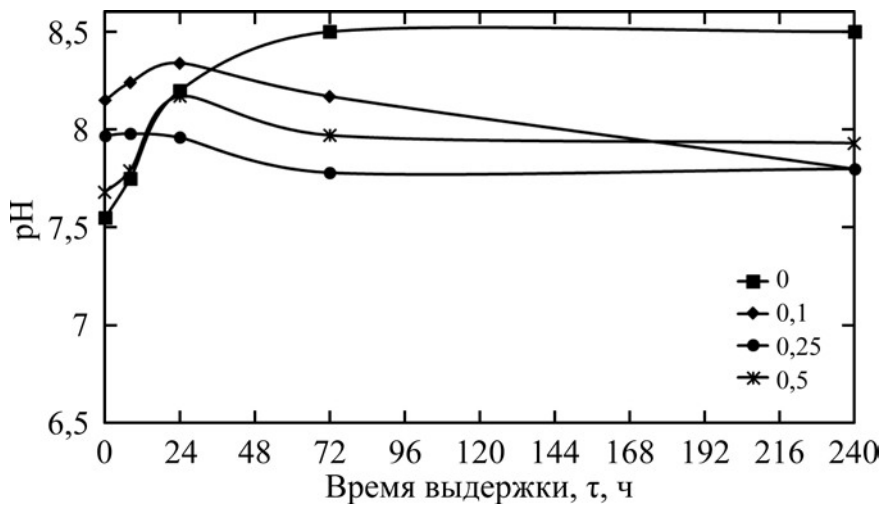
3,0 г/(м<sup>2</sup>·сут). В этом случае наиболее существенное влияние концентрации ингибитора наблюдается при 8–72 часах испытаний (рис. 2). Независимость скорости коррозии от времени выдержки устанавливается при использовании ингибитора после 48 часов, тогда как в воде без ингибитора – после 120 часов.

Следует отметить, что наиболее равномерное снижение скорости коррозии в зависимости от времени выдержки наблюдается при концентрации ингибитора 0,1 г/л (табл. 1), хотя коэффициент торможения при этой концентрации ниже, чем при большем содержании комплекса. При концентрациях 0,25–0,5 г/л подавление коррозии более существенное при 8–72 часах испытаний, однако оно ослабевает при 240 часах выдержки. В этом случае максимальное значение коэффициента торможения 11,1 при степени защиты Z = 91,0%.

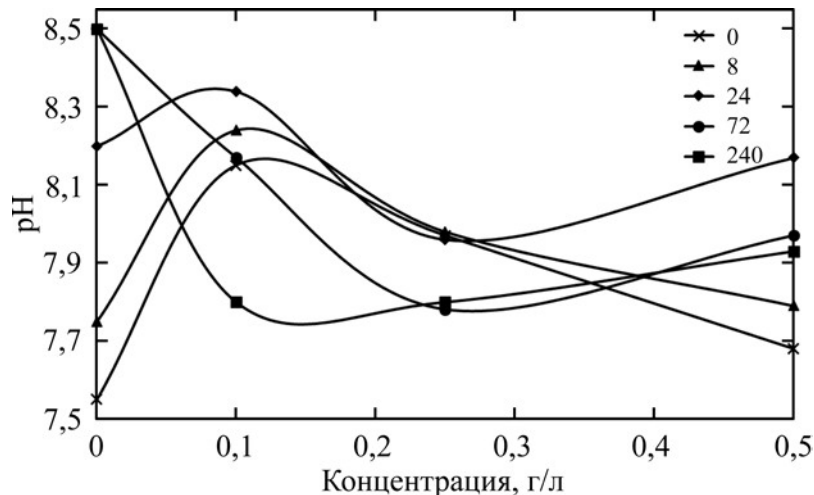
С увеличением времени испытаний до 72 часов значение pH воды при коррозии стали возрастает с 7,55 до 8,5, а с последующим ростом

**Таблица 1.** Влияние концентрации ингибитора и времени выдержки на коррозионный процесс стали Ст. 3 в воде

Концентрация ингибитора, г/л	Время испытаний $\tau$ , ч	Коэффициент торможения $\gamma$	Степень защиты $Z$ , %
0,1	8	7,0	85,7
	24	7,2	86,1
	72	7,5	86,5
	240	6,2	83,9
0,25	8	7,4	86,5
	24	8,0	87,5
	72	7,7	87,0
	240	5,1	80,5
0,5	8	10,1	90,1
	24	11,1	91,0
	72	10,7	90,6
	240	5,7	83,5



**Рис. 3.** Влияние продолжительности испытаний на pH среды при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,5.



**Рис. 4.** Влияние концентрации ингибитора на pH среды при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 8; 3 – 24; 4 – 72; 5 – 240.

времени выдержки оно остается постоянным (рис. 3). С вводом ингибитора в воду среда подщелачивается тем больше, чем меньше его концентрация (рис. 3, 4). При любом времени испытания среда остается слабощелочной, хотя минимальное значение pH соответствует 24 часам выдержки с использованием указанных концентраций вещества. В растворах после 8–240 часов испытаний (слабощелочная среда)

наблюдали желтое окрашивание при добавлении сульфосалициловой кислоты, свидетельствующее о наличии ионов Fe(II) и Fe(III). Присутствие ионов Fe(II) подтверждается и оранжево-красным окрашиванием раствора при добавлении в него 1,10-фенантролина.

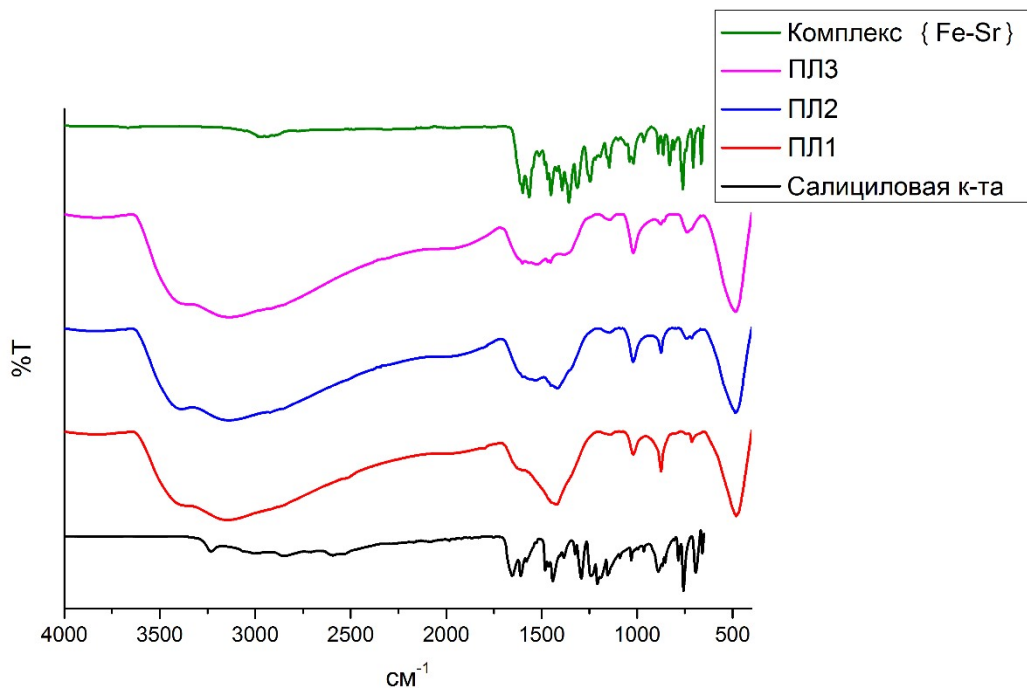
Без ингибитора пленка на корродирующей поверхности формируется к 120 часам испытаний, а при введении в воду комплекса

**Таблица 2.** Данные ИК-спектров (в см<sup>-1</sup>) салициловой кислоты, комплекса {[FeSr<sub>2</sub>(SalH)<sub>2</sub>(Sal)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(DMA)<sub>4</sub>]}<sub>n</sub> и продуктов коррозии (ПК) на стали Ст. 3: при 240 часах времени испытаний и различных концентрациях ингибитора (0,1 г/л; 0,25 г/л и 0,5 г/л)

Проба	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$ $\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-OH})$	$\delta(\text{CH})$ $(\text{R-OH})$	$\gamma(\text{CH})$ $\delta(\text{Fe-OH})$	$\nu(\text{Fe-O})$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Салициловая кислота (H <sub>2</sub> Sal)	3232 ср 3003 с	2857 сл 2710 ос 2593 сл	1655 с 1610 с	1579 с 1528 осл	1482 ср 1465 с 1442 с	1384 ср 1324 ср	1292 с 1243 ср	1154 ср 1090 сл 1030 ср	888 с 784 с 693 с	
Комплекс FeSr <sub>2</sub>	3053 сл	2727 сл 2342 сл	1817 сл 1764 сл 1615 ср	1567 с 1514 ср	1455 с 1395 ср	1374 сл 1360 ср 1319 осл	1259 осл	1146 с	890 с 707 с 665 с	466 ср 441 ос
ПЛ1 комплекс 0,1 г/л на металле	3829 осл 3681 осл 3147 с	2988 ос 2973 ос 2902 ср	1804 сл	1599 осл	1450 осл 1421 сл 1394 ср	1381 сл	1251 сл 1242 осл 1232 сл	1142 осл	874 с 713 ср 667 осл	482 осл
Осадок 1 комплекс 0,1 г/л	3179 сл	2988 ос 2973 ос 2902 сл		1637 осл	1453 сл 1405 ср 1394 ср	1382 ср	1251 ср 1242 сл 1233 сл	1160 осл 1066 ос 1057 сл	892 ср 880 ср 722 ср	475 ос
ПЛ2 комплекс 0,25 г/л на металле	3676 ср 3118 осл	2988 ос 2973 ос 2902 с	1727 осл 1637 осл		1405 ср 1394 ср	1381 ср	1252 осл 1231 осл	1066 с 1060 с	892 сл 871 ср 721 ср	476 ос
Осадок 2 комплекс 0,25 г/л	3676 ср 3247 осл	2989 ос 2973 ос 2901 ср		1637 осл	1453 ср 1406 ср 1394 ср		1251 сл 1242 осл 1232 осл	1160 осл 1075 с 1060 осл	892 ср 880 ср 722 ср	475 с

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПЛЗ комплекс 0,5 г/л на металле	3828 осл 3371 осл 3140 с	2313 осл 2059 осл	1601 с	1564 осл 1525 осл	1467 сл 1454 сл	1382 осл	1241 сл	1142 сл	875 сл 857 осл 737 с	483 ос
Осадок 3 комплекс (0,5 г/л)	3734 осл 3221 ос	2941 ср 2820 с 2325 сл	1635 с	1520 ср		1352 ср	1155 ср		961 с 722 с 700 ср	
Гетит $\alpha$ -FeO(OH) [24]	3130 с 3165 с [26] 3140 с [27]	2330 ср [27]							886 ос [24] 885 с [26] 795 с [27] 680 ос [24]	476 сл [24] 450 ос [24] 402 с [24] 401 с [24]
Акагенит $\beta$ -FeO(OH) [24]	3488 ср 3396 сл	2571 ср							850 сл 707 сл 642 осл	481 сл 425 осл
Лепидокрокит $\gamma$ -FeO(OH) [24]	3132 сл 3010 осл	2921 ср 2791 ср						1176 ср 1032 ос	758 с 529 сл	485 сл
Ферроксид $\delta$ -FeO(OH) [24]	3379 п 3216 п	2917 ср 2851 п						1134 осл	670 осл 529 с	438 ос
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [25]									636 осл 528 п	436 сл 391 осл

Примечание: ос – очень сильная интенсивность полосы поглощения; с – сильная; ср – средняя; сл – слабая; осл – очень слабая, п – перегиб.



**Рис. 5.** ИК-спектры поглощения салициловой кислоты, комплекса FeSr и продуктов коррозии на стали Ст. 3: ПЛ1 – 0,1 г/л при 240 часах; ПЛ2 – 0,25 г/л при 240 часах; ПЛ3 – 0,5 г/л при 240 часах.

этот процесс завершается уже к 48 часам. Пленка в отсутствие ингибитора состоит из кубического оксида  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , небольших количеств оксида  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOOH}$  и акагенита  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При использовании ингибитора в пленке, кроме указанных соединений, зафиксированы четкие линии, которые не удалось идентифицировать. Вероятно, они относятся к образовавшимся на поверхности соединениям – результату взаимодействия ионизированного железа с продуктами разложения ингибитора. Скорее всего, именно они способствуют более существенному подавлению коррозии стали.

Согласно данным ИК-спектроскопии, приведенным на рис. 5 и в табл. 2, как салициловая кислота, так и исследуемый комплекс  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$  характеризуются различными полосами валентных колебаний. При сравнении спектральных ИК данных продуктов коррозии (осадка, пленки (ПЛ)), салициловой кислоты и исходного комплекса видно, что в спектрах также обнаруживаются полосы поглощения, характерные для функциональных групп салициловой кислоты и исходного комплекса (рис. 5).

Полосы в диапазоне  $3829\text{--}3003\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\nu(\text{OH})$  молекул салициловой кислоты и воды; полосы в диапазоне  $2988\text{--}2059\text{ см}^{-1}$  относятся к  $\nu(\text{CH})$  (ароматического кольца); полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  молекул диметилацетамида и салициловой кислоты найдены при  $1817\text{--}1601\text{ см}^{-1}$  (табл. 2). В области частот валентных колебаний карбоксильной группы

( $1655\text{--}1319\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах поглощения указанных образцов наблюдаются две полосы, отнесенные к  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$   $1599\text{--}1520\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$   $1382\text{--}1352\text{ см}^{-1}$ . В спектрах образцов ПЛ1-3 присутствуют полосы в области  $483\text{--}475\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связи  $\nu(\text{Fe}\text{--}\text{O})$ .

Также изучение ИК-спектров самого ингибитора, продуктов коррозии (осадка, пленки (ПЛ)) и анализ литературы [17–23] позволяют сделать выводы об их составе и течении коррозионного процесса (рис. 5 и табл. 2). Видно, что во время испытаний комплекс  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$  претерпевает некоторые изменения. Подтверждено, что при коррозии стали в воде в присутствии кислорода воздуха на ее поверхности формируется слой оксидогидроксидных соединений типа  $\text{FeO}(\text{OH})$  или же  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При этом вещества пленки содержат в своем составе молекулы воды и остатки салициловой кислоты, так как в интервале  $3829\text{--}3118\text{ см}^{-1}$  наблюдаются видимые полосы поглощения. Присутствие молекул (остатков) салициловой кислоты характеризуется частотами  $\nu(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{CH}) + \beta(\text{CH})$  при  $\approx 2988$ ,  $1467\text{--}1394$ ,  $1160\text{--}1057\text{ см}^{-1}$  и др. (бензольное кольцо).

ИК-спектры корродированных образцов показывают наличие на их поверхности слоя, состоящего из аморфных оксидгидроксидов  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  и/или  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Сравнивая данные ИК-спектров образцов ПЛ1-3 с ИК-спектрами оксидов Fe(III) [24–27], было замечено, что полосы, характерные для оксидгид-

Таблица 3. Мёссбауэровские параметры продуктов коррозии ПЛ1 и ПЛ3

Вещество	T, К	мм/с			Состояние спина, форма спектра
		$\delta_{\text{Fe}^{+}}$ ( $\pm 0,03$ )	$\Delta E_Q$ ( $\pm 0,03$ )	Ширина линий $\Gamma$ ( $\pm 0,03$ )	
FeO(OH) комплекс 0,1 г/л ПЛ1	300	0,36	1,08	0,44	5/2
		0,38	0,46	0,31	Дублет
		0,38	0,70	0,38	Дублет
	80	0,47	0,90	-0,27	Секстет I
		0,46	0,65	-0,38	Секстет II
		0,48	0,66	0,70	Дублет
FeO(OH) комплекс 0,5 г/л ПЛ3	300	0,36	1,04	0,42	Дублет
		0,36	0,46	0,31	Дублет
		0,37	0,72	0,30	Дублет
	80	1,06	0,76	0,31	Секстет I
		0,47	0,52	0,67	Секстет II
	7	0,49	0,65	-0,38	Секстет I
		0,44	0,80	-0,65	Секстет II
		0,47	0,80	0,32	Секстет III

Примечание:  $\delta_{\text{Fe}^{+}}$  – изомерный сдвиг;  $\Delta E_Q$  – квадрупольное расщепление;  $\Gamma$  – ширина линий.

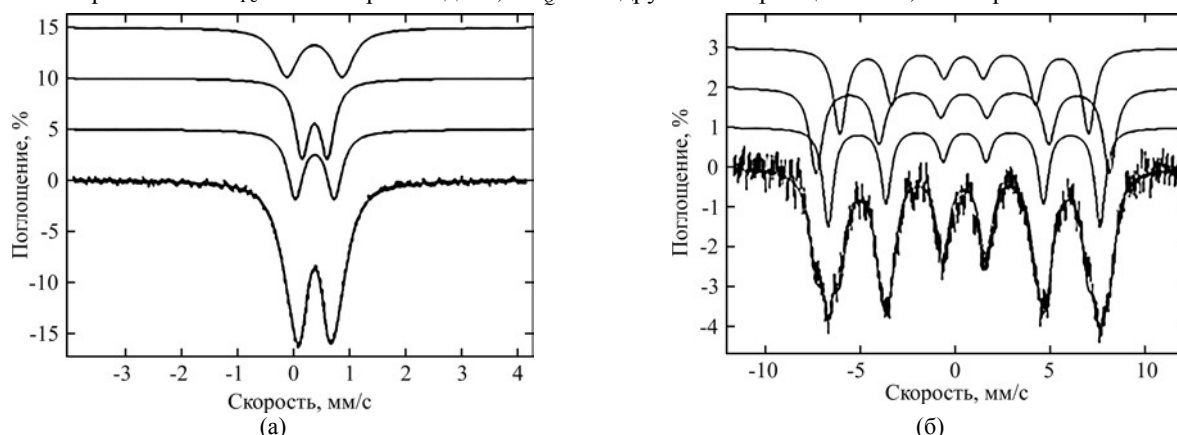


Рис. 6. Мёссбауэровские спектры для ПЛ3 при 300 К (а) и 7 К (б).

оксидов железа, также обнаруживаются в спектрах ПЛ1-3 (табл. 2). Так, полосы поглощения в диапазоне  $3829\text{--}3010\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\nu(\text{O--H})$ , полосы от  $892$  до  $636\text{ см}^{-1}$  – к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Fe--OH})$ , полосы от  $483$  до  $401\text{ см}^{-1}$  – к колебаниям растяжения  $\nu(\text{Fe--O})$  (табл. 2).

Полученные продукты коррозии ПЛ1 и ПЛ3 были изучены и с помощью спектроскопии Мёссбауэра, которая широко используется для идентификации и описания соединений железа, считаясь одним из наиболее эффективных методов [28]. Спектроскопия Мёссбауэра очень чувствительна к суперпарамагнитным расслабляющим эффектам, которые, как правило, зависят от размера частиц. Значения параметров Мёссбауэра приведены в табл. 3.

Форма спектров Мёссбауэра для продуктов коррозии ПЛ1 и ПЛ3, их зависимость от температуры и величина полученных параметров являются типичными для оксидов железа сопо-

ставимого размера и могут быть интерпретированы магнитной релаксацией. При комнатной температуре спектры Мёссбауэра состоят из трех дублетов с асимметричными пиками поглощения, что объясняется тем, что процесс релаксации происходит очень быстро и среднее значение внутреннего магнитного поля, создаваемого магнитным моментом в кристаллической решетке, становится равным нулю. Получено неравенство  $\tau \ll \tau_m$ , где  $\tau$  представляет время релаксации, а  $\tau_m$  – характерное время измерения эффекта Мёссбауэра для  $^{57}\text{Fe}$ . При  $80\text{ К}$  в спектрах начинает выделяться сверхтонкое магнитное упорядочение вокруг ядра железа, когда  $\tau \approx \tau_m$  (при температуре блокировки) [29].

Мёссбауэровские спектры для образца ПЛ3 были сняты в интервале температур от  $7$  до  $300\text{ К}$  с параметрами, указанными в табл. 3 (рис. 6). Спектры показывают постепенную эволюцию от трех интенсивных дублетов при



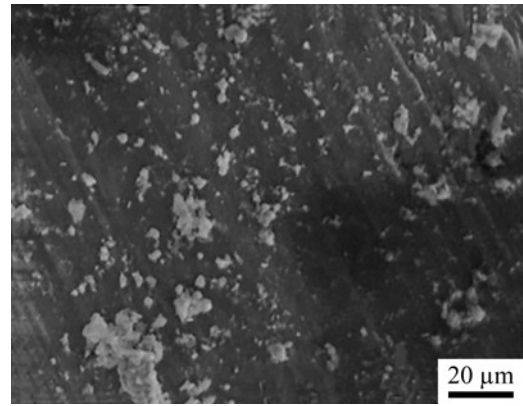
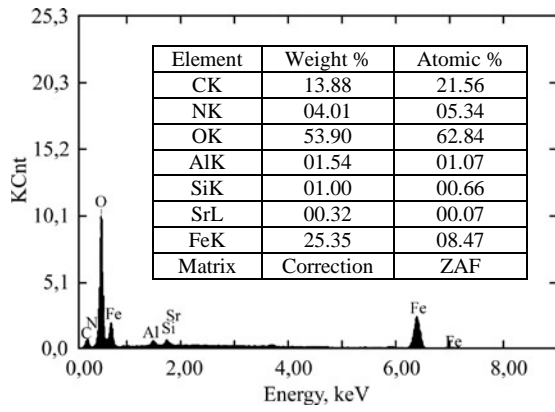


Рис. 7. Морфология поверхности, EDX-спектр и химический состав поверхности пленки, сформированной при добавлении 0,1 г/л комплекса в воду.

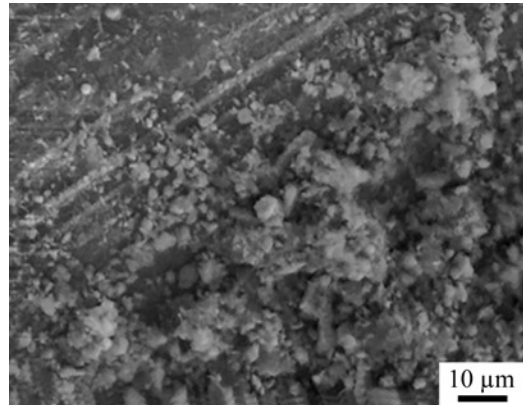
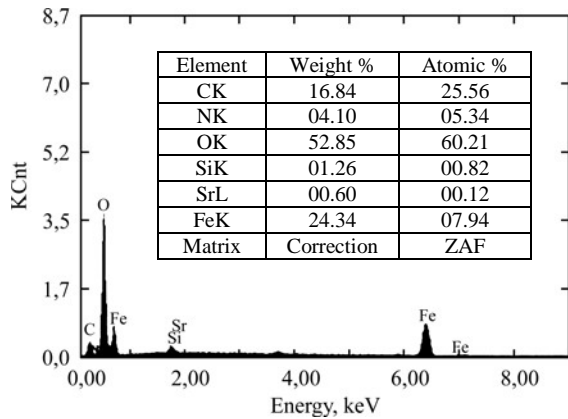


Рис. 8. Морфология поверхности, EDX-спектр и химический состав поверхности пленки, сформированной при добавлении 0,25 г/л комплекса в воду.

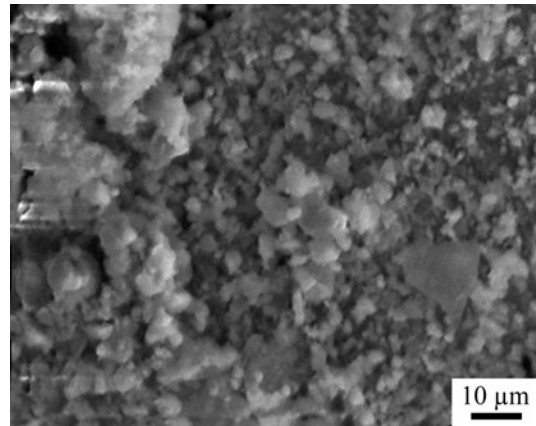
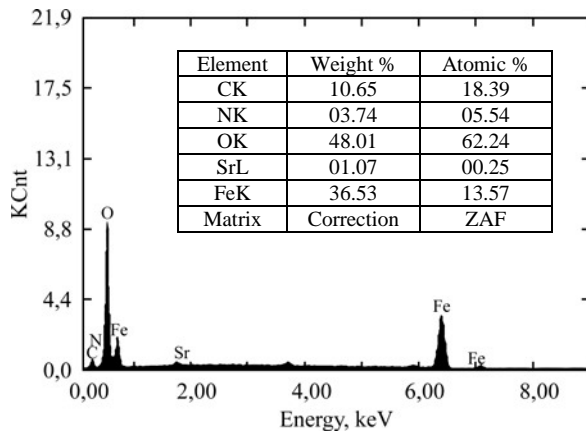


Рис. 9. Морфология поверхности, EDX-спектр и химический состав поверхности пленки, сформированной при добавлении 0,5 г/л комплекса в воду.

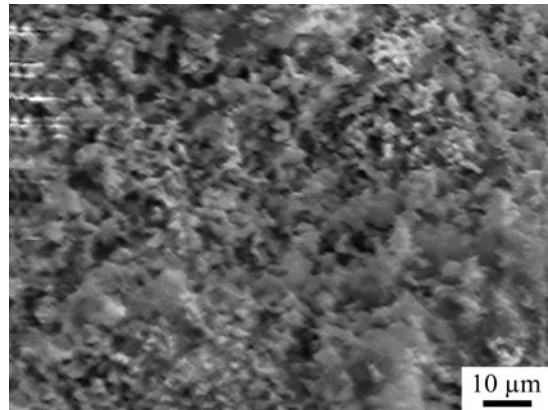
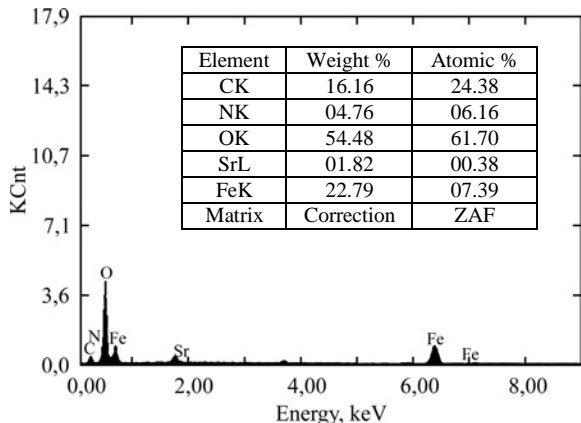


Рис. 10. Морфология поверхности, EDX-спектр и химический состав осадка при добавлении 0,1 г/л комплекса в воду.

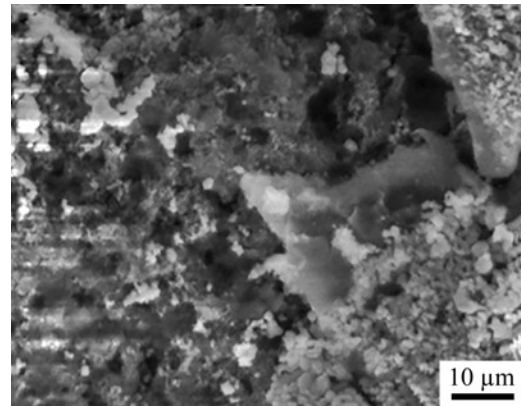
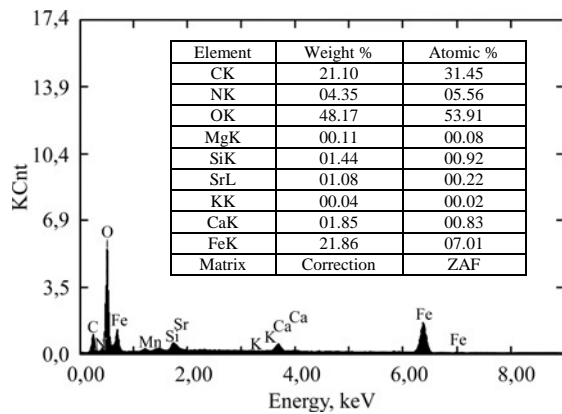


Рис. 11. Морфология поверхности, EDX-спектр и химический состав осадка при добавлении 0,25 г/л комплекса в воду.

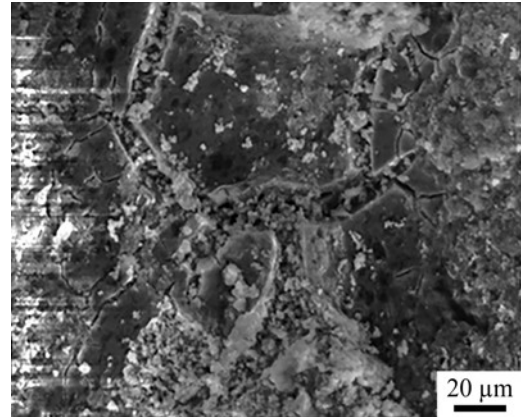
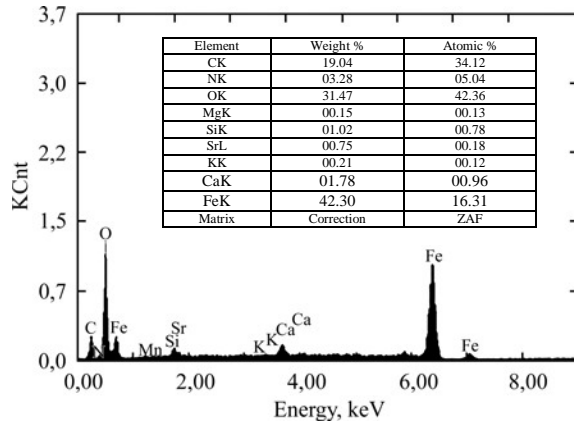


Рис. 12. Морфология поверхности, EDX-спектр и химический состав осадка при добавлении 0,5 г/л комплекса в воду.

Таблица 4. Элементный состав комплекса  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$  для  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{FeN}_5\text{O}_{19}\text{Sr}_2$  (вес.%)

Найдено, %	Рассчитано, % для $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{FeN}_5\text{O}_{19}\text{Sr}_2$
C–43,88	C–44,48
H–4,55	H–4,58
N–5,93	N–5,89
Fe–4,88	Fe–4,70
Sr–14,73	Sr–14,75

300 К ( $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,36$  мм/с,  $\Delta E_Q = 1,04$ ;  $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,36$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0,46$  мм/с;  $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,37$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0,72$  мм/с) до трех секстетов при 7 К ( $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,49$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0,65$ ;  $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,44$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0,80$  мм/с;  $\delta_{\text{Fe}^{+}} = 0,47$  мм/с,  $\Delta E_Q = 0,80$ ).

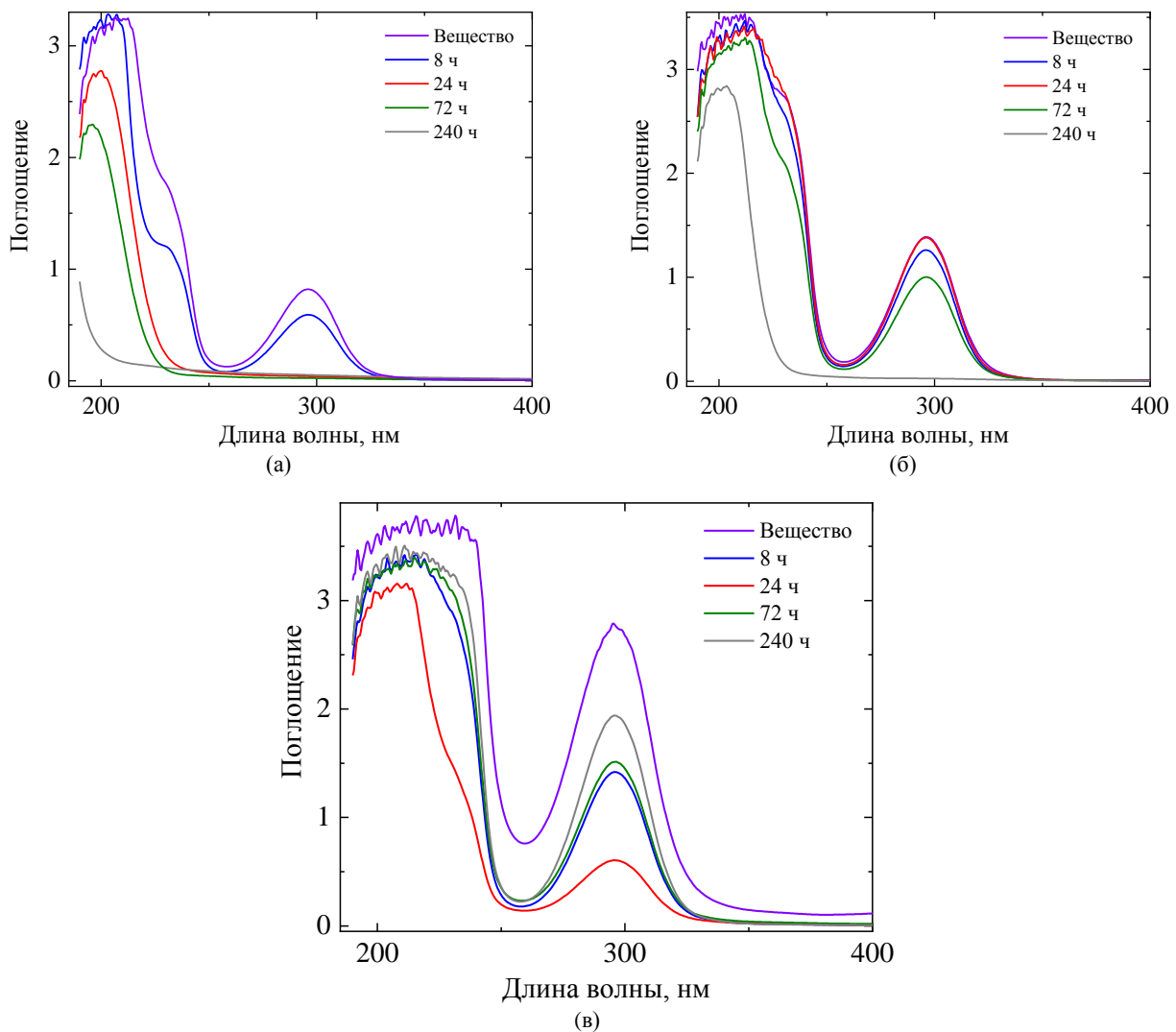
Мёссбауэровские данные, представленные в табл. 3, типичны для высокоспиновых соединений железа (III) ( $S = 5/2$ ) и согласуются с данными из литературы [29]. Увеличение значений параметров  $\delta_{\text{Fe}^{+}}$  (0,36–0,49 (ПЛ1); 0,36–1,06 (ПЛ2)) со снижением температуры образца с 300 К до 80 К обусловлено эффектом Доплера второй степени [30]. При частичном обезвоживании FeO(OH) возникает аморфный оксид железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31]. Из полученных данных можно сделать вывод, что продукты коррозии ПЛ1, ПЛ3 содержат смесь аморфных оксигидроксилов и аморфного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Элементный химический анализ поверхности пленок и осадков подтверждает предположение, что ингибитор принимает участие в формировании продуктов коррозии (табл. 4; рис. 7–12).

При этом видно, что содержание C, N и Sr в продуктах коррозии в несколько раз ниже (особенно Sr), чем в самом комплексе. Само собой разумеется, что благодаря формированию в пленке оксидов и гидроксидов железа его содержание в продуктах коррозии значительно выше, чем в самом комплексе (рис. 7–9).

Видно, что максимальное содержание C, N отмечается при добавлении 0,25 г/л комплекса в воду, содержание кислорода уменьшается с ростом концентрации комплекса, зато содержание стронция в покровной пленке увеличивается примерно в три раза.

Характер изменения концентраций компонентов в продуктах коррозии, выпавших в осадок, близок к тому, что наблюдается в



**Рис. 13.** УФ-спектры поглощения коррозионной среды с гетероядерным комплексом, г/л: (а) – 0,1; (б) – 0,25; (в) – 0,5 при времени испытаний 8, 24, 72 и 240 часов.

покровной пленке. Однако в осадках появляются в небольших количествах и компоненты воды – Na, Mg, K, Ca (рис. 10–12).

УФ-спектры поглощения растворов, содержащих гетероядерный комплекс, представлены на рис. 13.

Из рис. 13 видно, что спектр поглощения самого комплекса представляет собой кривую с двумя пиками: первый, самый большой при длинах волн, несколько больших 200 нм, а второй – при 300 нм. При концентрации комплекса 0,1 г/л (рис. 13а) первый пик уменьшается со временем испытаний от 8 до 72 часов и исчезает при 240 часах. Второй пик еще виден при 8 часах испытаний, но исчезает с увеличением времени выдержки, что, вероятно, объясняется выработкой ингибитора.

При концентрации ингибитора 0,25–0,5 г/л первый пик незначительно расширяется и со временем уменьшается (рис. 13б,в), а второй пик исчезает при 240 часах и 0,25 г/л и увеличивается с ростом времени выдержки при содержании

комплекса 0,5 г/л. Наибольшее его значение наблюдается при 240 часах испытаний.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение в среду гетероядерного  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$  салицилатного комплекса обеспечивает снижение скорости коррозии стали Ст.3 до 11,1 раза и увеличение степени защиты до 91,0%.

2. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазовым анализом и исследованием химического состава INCA Energy EDX показано, что при коррозии стали в воде в присутствии ингибитора на корродирующей поверхности формируется оксидно-гидроксидная покровная пленка, в состав которой включены труднорастворимые комплексы, образующиеся в результате взаимодействия ионизированного железа с продуктами разложения ингибитора и усиливающие защитные свойства пленки.

3. Из данных ИК-спектроскопии корродированных образцов можно констатировать, что при

коррозии на поверхности стали образовавшиеся слои состоят из аморфных оксигидроксидов  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  и/или  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

4. Мёссбауэровские данные, а также форма Мёссбауэровских спектров продуктов коррозии ПЛ1 и ПЛ3 являются типичными для высокоспиновых соединений железа (III) ( $S = 5/2$ ). Увеличение значений параметров  $\delta_{\text{Fe}^{3+}}$  (0,36–0,49 (ПЛ1); 0,36–1,06 (ПЛ3) со снижением температуры образца с 300 К до 80 К обусловлено эффектом Доплера второй степени.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена в рамках проекта ANCD 20.80009.5007.18 (2020–2023) «Получение новых микро- и наноструктурированных материалов физико-химическими методами и разработка технологий на их основе», а также ANCD 20.80009.5007.04 (2020–2023) «Новые материалы на основе координационных соединений металлов с полифункциональными лигандами в качестве пористых полимеров, катализаторов, биологически активных веществ и наноструктурированных соединений».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Diakite, K., Zhan, D. and Zhang, K., Synthesis by soft chemistry method and characterization of strontium salicylate:  $\text{Sr}(\text{SalH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SalH} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$ ), *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59, no. 18, p. 2243. doi: 10.1016/j.matlet.2005.01.040.
- Aggett, J., Crossley, P. and Hancock, R., Solvent extraction of salicylates-III, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, vol. 31, no. 10, p. 3241. doi: 10.1016/0022-1902(69)80111-9.
- Тельженская, П., Шварц, Е., Комплексные соединения салициловой кислоты и ее производных, *Координационная химия*, 1977, т. 3, № 9, с. 1279.
- Boons, C.H.M., Spala, E. and Van Dam, W., *Unsulfurized additive composition comprising salicylates for lubricating oils*, Pat. EP1489159 (A1), 22-12-2004.
- Amalraj, A.J., Sundaravadevelu, M.A., Regis, P.P. and Rajendran, S., Influence of sodium sulphite on corrosion inhibition by the sodium gluconate-Zn system, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 2001, vol. 48, no. 6, p. 371.
- Takahashi, M., Kurosawa, O., Ando, J., et al., *Lubricant composition and driving force transmitting system using same*, Pat. EP1816183 (A1), 08-08-2007.
- Алцыбеева, А., Левин, С., *Ингибиторы коррозии металлов*, Л.: Химия, 1968. 264 с.
- Прокофьева, Г., Путивльский, В., Винарчик, Я., Об увеличении срока службы оборудования в замкнутых системах водоснабжения, *Вестн. Киевского политехнич. инст.*, 1981, № 18, с. 52.
- Бартли, Л.Ш., Пеллет, Р.Д., Фриц П.О., Антифризная охлаждающая композиция для применения при высоких температурах, Пат. РФ № 2360939. 10-07-2009.
- Балезин, С.А., *Ингибиторы коррозии и их применение*, Л.: Химия, 1958. 34 с.
- Богатырева, Е.В., Балезин, С.А., Салицилат натрия как замедлитель коррозии стали в нейтральных средах, *Журн. прикл. химии*, 1959, т. 32, № 5, с. 1071.
- Горинчой, В.В., Туртэ, К.И., Симонов, Ю.А., Шова, С.Г. и др., Гетероядерные {Fe-Ba, Fe-Sr} салицилатные комплексы. Синтез, строение и физико-химические свойства, *Координационная химия*, 2009, т. 35, № 4, с. 283.
- Зенин, А.А., Белоусова, Н.В., *Гидрохимический словарь*, Л.: Гидрометеиздат, 1988. 240 с.
- Алекин, О.А., *Основы гидрохимии*, М.: Гидрометеиздат, 1970. 296 с.
- Розенфельд, И.Л., *Ингибиторы коррозии*, М.: Химия, 1977.
- Лурье, Ю.Ю., *Аналитическая химия промышленных сточных вод*, М.: Химия, 1984.
- Тарасевич, Б.Н., *Инфракрасные спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*, М.: МГУ, 2012.
- Преч, Э., Бюльман, Ф., Аффольтер, К., *Определение строения органических соединений*, М.: Мир, 2006.
- Беллами, Л., *Новые данные по инфракрасным спектрам сложных молекул*, М.: Мир, 1971.
- Свердлов, Л.М., Ковнер, М.А., Крайнов, Е.П., *Колебательные спектры многоатомных молекул*, М.: Мир, 1970.
- Накамото, К., *Инфракрасные и рамановские спектры неорганических и органических координационных соединений*, М.: Мир, 1991.
- Общая органическая химия. Карбоновые кислоты и их производные*, М.: Химия, 1983, т. 4. 727 с.
- Бурилов, В.А., Латынова, Л.З., Мостовая, О.А. и др., *Современные физико-химические методы исследования в органической химии*, Казань: Казанский университет, 2014.
- Weckler, B. and Lutz, H., Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite ( $\alpha$ ), akaganéite ( $\beta$ ), lepidocrocite ( $\gamma$ ), and feroxyhite ( $\delta$ ), *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1998, vol. 35, nos. 8–9, p. 531. doi: 10.1016/S0992-4361(99)80017-4.
- Cambier, P., Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies, *Clay Minerals*, 1986, vol. 21, no. 2, p. 191. doi: 10.1180/claymin.1986.021.2.08.

26. Cambier, P., Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: II. Crystallographic and morphological changes in series of synthetic goethite, *Clay Minerals*, 1986, vol. 21, no. 2, p. 201.
27. Verdonck, L., Hoste, S., Roelandt, F. and Van Der Kelen, G., Normal coordinate analysis of  $\alpha$ -FeOOH – a molecular approach, *J. Mol. Struct.*, 1982, vol. 79, p. 273. doi: [10.1016/0022-2860\(82\)85065-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(82)85065-5).
28. Ayyub, P., Multani, M., Barma, M., Palkar, V., et al., Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. C Solid State Phys.*, 1988, vol. 21, no. 11, p. 2229. doi: [10.1088/0022-3719/21/11/014](https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/11/014).
29. Machala, L., Zboril, R. and Gedanken, A., Amorphous iron (III) oxide– A review, *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, no. 16, p. 4003. doi: [10.1021/jp064992s](https://doi.org/10.1021/jp064992s).
30. Pound, R. and Rebka, G., Variation with temperature of the energy of recoil-free gamma rays from solids, *Phys. Rev. Lett.*, 1960, vol. 4, no. 6, p. 274. doi: [10.1103/PhysRevLett.4.274](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.274).
31. Zboril, R., Mashlan, M. and Petridis, D., Iron (III) oxides from thermal processes. Synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications, *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, no. 3, p. 969. doi: [10.1021/cm0111074](https://doi.org/10.1021/cm0111074).

### Summary

The corrosion process of St.3 steel in water with the addition of a heteronuclear salicylate complex  $\{[\text{FeSr}_2(\text{SalH})_2(\text{Sal})_2(\text{NO}_3)(\text{DMA})_4]\}_n$  has been investigated by gravimetric, electrochemical, physical, and chemical methods (by the X-ray phase analysis, UV/Vis-, IR- and Mössbauer spectroscopy). It is shown that introduction of the studied additive in the corrosive medium reduces steel corrosion significantly. The corrosion rate decreased by 5.1–11.1 times at the degree of protection of 80.5–91.0%, depending on the time of tests and inhibitor concentrations. The inhibition mechanism is offered. The inclusion of products of interaction of the ionized iron with the complex in the cover layers is proved.

*Keywords:* St.3 steel corrosion, inhibitor, heteronuclear salicylate complex, complex formation, covering protective layers